

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3535664 A1

⑯ Int. Cl. 4:  
**A01N 43/50**  
C 07 D 401/04  
A 01 N 43/52

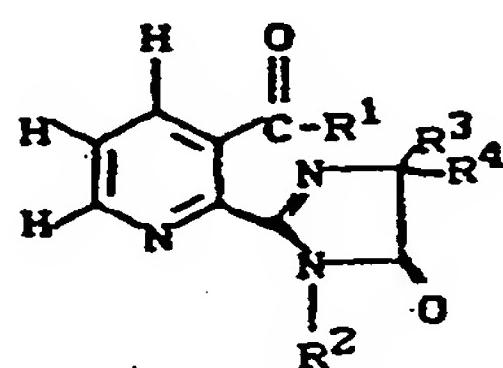
⑯ Aktenzeichen: P 35 35 664.2  
⑯ Anmeldetag: 5. 10. 85  
⑯ Offenlegungstag: 9. 4. 87

⑯ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:  
Draber, Wilfried, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Hänßler,  
Gerd, Dipl.-Landw., Dr., 5090 Leverkusen, DE

⑯ Fungizide Mittel auf Imidazolinylpyridin-Derivat-Basis

Fungizide Verwendung von bekannten Imidazolinyl-pyridinen der Formel



(I)

in welcher  
R<sup>1</sup> für Hydroxy, Alkoxy oder für einen Rest -O-Me<sup>+</sup> steht,  
wobei  
Me<sup>+</sup> für ein Äquivalent eines Metallkations steht,  
R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkyl oder für ein Äquivalent eines Metallkations steht und  
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl stehen oder  
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkanediylrest stehen.

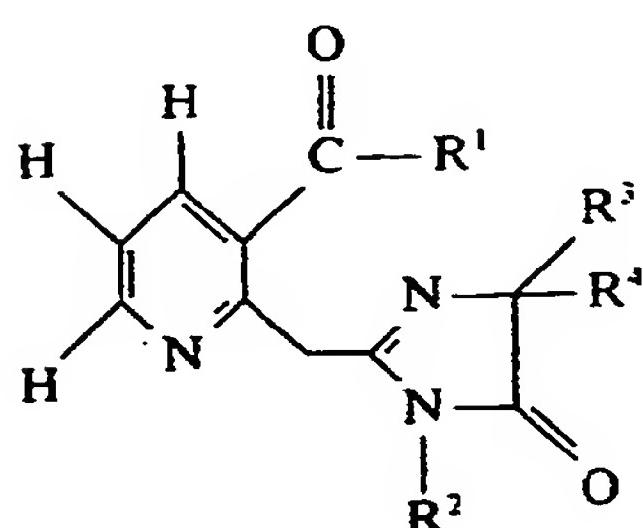
BEST AVAILABLE COPY

DE 3535664 A1

DE 3535664 A1

## Patentansprüche

## 1. Verwendung von Imidazolinyl-pyridinen der Formel (I)



(I)

in welcher

 $R^1$  für Hydroxy, Alkoxy oder für einen Rest  $-O^{\ominus}Me^{\oplus}$  steht, wobei $Me^{\oplus}$  für ein Äquivalent eines Metalkations steht, $R^2$  für Wasserstoff, Alkyl oder für ein Äquivalent eines Metalkations steht und $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils für Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl stehen oder $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiylrest stehen,

als Fungizide.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin in der Formel (I)

 $R^1$  für Hydroxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest  $-O^{\ominus}Me^{\oplus}$  steht, worin $Me^{\oplus}$  für ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetallkations steht, $R^2$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für ein

Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetallkations steht,

 $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoff-

atomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für ein im Alkylteil geradkettiges oder verzweig-

tes Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im

Alkylteil stehen oder

 $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiylrest mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

als Fungizide.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin in der Formel (I)

 $R^1$  für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy oder für einen Rest  $-O^{\ominus}Me^{\oplus}$  steht, wobei $Me^{\oplus}$  für ein Äquivalent eines Natrium-, Kalium- oder Calciumions steht, $R^2$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, für ein Natrium- oder ein Kaliumion steht, $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, $t$ -Butyl, Cycloporylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl stehen oder $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam für 1,4-Butandiy, 1,5-Pentandiy oder 1,6-Hexandiy stehen,

als Fungizide.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Imidazolinyl-pyridine der Formel (I) auf Pilze und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von bekannten Imidazolinyl-pyridinen als Fungizide.

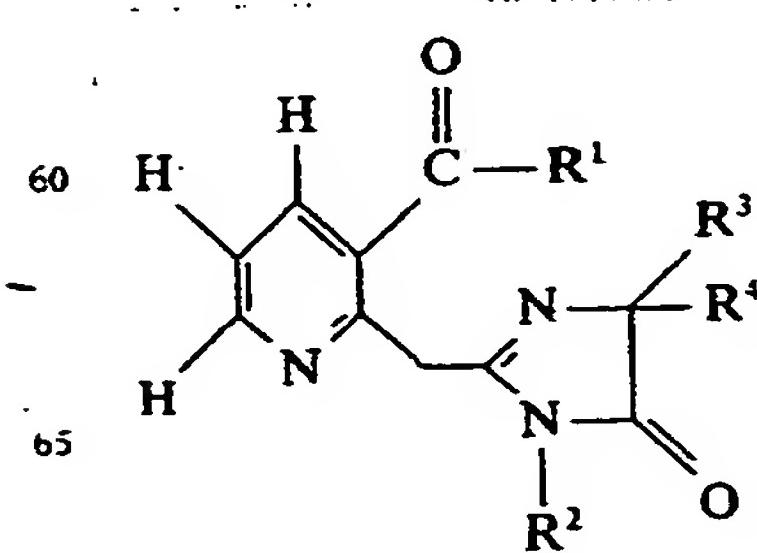
Bestimmte Imidazolinyl-pyridine und deren Verwendung als Herbicide sind bereits bekannt (vgl. z. B. EP

50 41 623).

Weiterhin ist bekannt, daß organische Schwefelverbindungen, wie beispielsweise das Zink-ethylen-1,2-bis-(dithiocarbamat) fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z. B. K. H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung" S. 137; G. Thieme Verlag Stuttgart 1977).

Die Wirksamkeit dieser vorbekannten Schwefelverbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurde nun gefunden, daß die bekannten Imidazolinyl-pyridine der allgemeinen Formel (I),



(I)

in welcher  
 $R^1$  für Hydroxy, Alkoxy oder für einen Rest  $-O^{\ominus}Me^{\oplus}$  steht, wobei  
 $Me^{\oplus}$  für ein Äquivalent eines Metallkations steht,  
 $R^2$  für Wasserstoff, Alkyl oder für ein Äquivalent eines Metallkations steht und  
 $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils für Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl stehen oder  
 $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiyrest stehen,  
zur Verwendung als Fungizide geeignet sind.

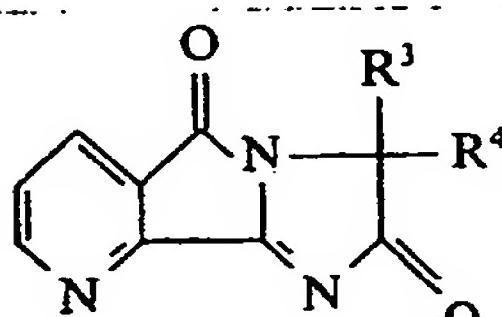
Überraschenderweise zeigen die erfundungsgemäß verwendbaren Imidazolinyl-pyridine der allgemeinen Formel (I) eine erheblich höhere fungizide Wirksamkeit, als die aus dem Stand der Technik bekannten organischen Schwefelverbindungen, wie beispielsweise das Zink-ethylen-1,2-bis-(dithiocarbamat), welches eine wirkungsmaßig naheliegende Verbindung ist.

Die erfundungsgemäß verwendbaren Imidazolinyl-pyridine sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen  
 $R^1$  für Hydroxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkoxyteil oder für einen Rest  $-O^{\ominus}Me^{\oplus}$  steht, wobei  
 $Me^{\oplus}$  für ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetallkations steht,  
 $R^2$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetallkations steht und  
 $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für ein im Alkylteil geradkettiges oder verzweigtes Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen oder  
 $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiyrest mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen.

Besonders bevorzugt sind Imidazolinyl-pyridine der Formel (I) bei welchen  
 $R^1$  für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy oder für einen Rest  $-O^{\ominus}Me^{\oplus}$  steht, wobei  
 $Me^{\oplus}$  für ein Äquivalent eines Natrium-, Kalium- oder Calciumions steht,  
 $R^2$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, für ein Natrium- oder ein Kaliumion steht und  
 $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl stehen oder  
 $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam für 1,4-Butandiyl, 1,5-Pentandiyl oder 1,6-Hexandiyl stehen.

Im einzelnen seien die bei den Herstellungsbeispielen beschriebenen Verbindungen genannt.  
Die erfundungsgemäß verwendbaren Imidazolinyl-pyridine sind bekannt (vgl. z. B. EP 41 623) und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Man erhält sie z. B., wenn man Imidazo-pyrrolo-pyridine der Formel (II),



(II)

40

in welcher  
 $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebene Bedeutung haben,  
mit Alkoholen der Formel (III)

 $R^1 - H$ 

(III)

45

in welcher  
 $R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators, wie beispielsweise Natriumhydrid oder Diazabicyclo[4.4.1]non-5-ene (DBU), bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C umsetzt (vgl. EP 41 623), und gegebenenfalls anschließend nach üblichen Verfahren mit Alkylierungsmitteln der Formel (IV)

 $R^2 - X$ 

(IV)

55

in welcher  
 $R^2$  für Alkyl steht und  
X für eine Abgangsgruppe wie beispielsweise Halogen (insbesondere Brom oder Iod) oder gegebenenfalls substituiertes Alkoxy sulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy (insbesondere Methoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy) steht,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Acetonitril oder Methanol, und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators, wie beispielsweise Natriummethylat, bei Temperaturen zwischen 20°C und 100°C alkyliert oder nach üblichen Methoden beispielsweise mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Methanol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C ein Salz bildet.

Die Imidazolinyl-pyridine der Formel (Ia), bei welchen  $R^2$  für Wasserstoff steht, liegen im tautomeren Gleich-



ten auch sehr gute systemische Wirksamkeit.

Darüber hinaus zeigen die erfundungsgemäß verwendbaren Stoffe auch bakterizide Wirksamkeit.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u. ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfaktionen. Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Isektiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

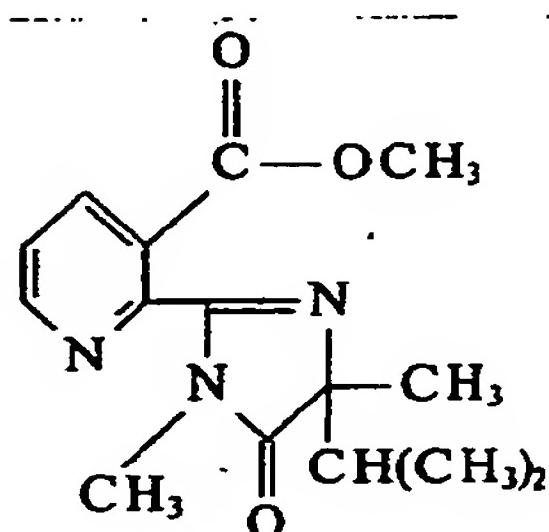
Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen, Sprühen, Vernebeln, Verdampfen, Injizieren, Verschlämmen, Verstreichen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Anwendung als Fungizide können die Wirkstoffkonzentrationen bei der Behandlung von Pflanzenteilen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 0,02 Gew.-%, am Wirkungsort erforderlich.

#### Beispiel 1:



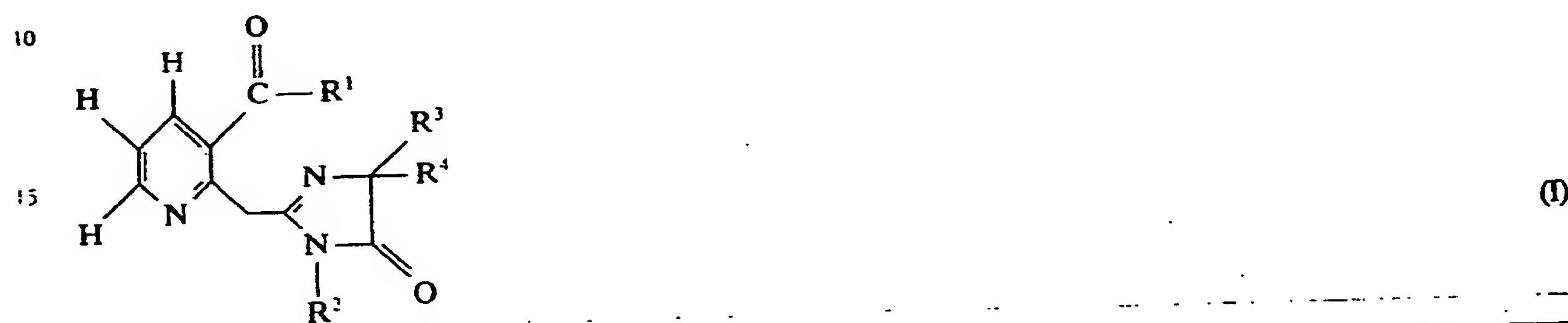
Zu einer Lösung von 6 g (0,11 Mol) Natriummethylat in 300 ml Methanol gibt man 27,5 g (0,1 Mol) 2-(4-Isopropyl-5-oxo-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure-methylester, erwärmt zum Sieden und gibt dann tropfenweise 19 g (0,1 Mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester in 75 ml Methanol zu. Nach beendeter Zugabe

erwärmte man weitere 15 Stunden auf Siedetemperatur, entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Ether auf, wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und chromatographiert über Kieselgel (Cyclohexan/Essigester/Methanol 5 : 5 : 1)

Man erhält als 2. Fraktion 18.1 g (63% der Theorie) an 2-(4-Isopropyl-1,4-dimethyl-5-oxo-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäuremethylester als Öl.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta = 3.0 \text{ ppm}$

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Herstellungsangaben erhält man die folgenden Imidazolinyl-pyridine der Formel (I):



physikalische  
Eigenschaften

Fp. 116–118°C

Fp. 178–185°C

Fp. 150–152°C

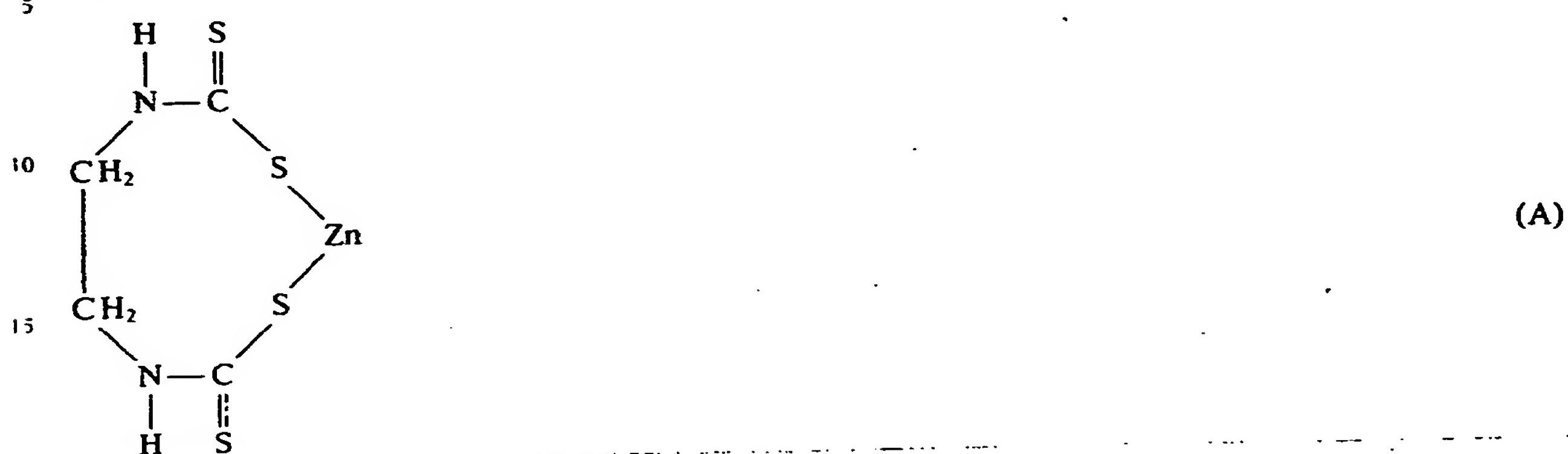
Fp. 143°C

## Fortsetzung

Beispiel Nr.		physikalische Eigenschaften
6		Fp. 148°C
7		Fp. 123°C
8		Fp. 127°C
9		Fp. 91°C
10		Fp. 171°C

## Anwendungsbeispiele:

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:



Zink-ethylen-1,2-bis-(dithiocarbamat) (bekannt aus K. H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung" S.137, Thieme Verlag Stuttgart 1977).

## Beispiel A

- 25 Pyricularia-Test (Reis)/protektiv  
Lösungsmittel: 12,5 Gewichtsanteile Aceton  
Emulgator: 0,3 Gewichtsanteile Alkylarylpolyglykolether  
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsanteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.  
Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach dem Abrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inkuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100% rel. Luftfeuchtigkeit und 25°C aufgestellt.  
4 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung des Krankheitsbefalls.  
Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z. B. die Verbindung gemäß folgendem Herstellungsbeispiel: 6.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

# 35 35 664

Tabelle A

Pyricularia-Test (Reis) / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Krankheitsbefall in % der unbehandelten Kontrolle	
	0,025	75	10
(bekannt)			15
	0,025	10	20
			25
			30
			35

Beispiel B

Pyricularia-Test (Reis) /systemisch

Lösungsmittel: 12,5 Gewichtsanteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsanteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf systemische Eigenschaften werden 40 ml der Wirkstoffzubereitung auf Einheitserde gegossen, in der junge Reispflanzen angezogen wurden. 7 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inkuliert. Danach verbleiben die Pflanzen in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 25°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 100% bis zur Auswertung.

4 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung des Krankheitsbefalls.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z. B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 3, 5, und 6.

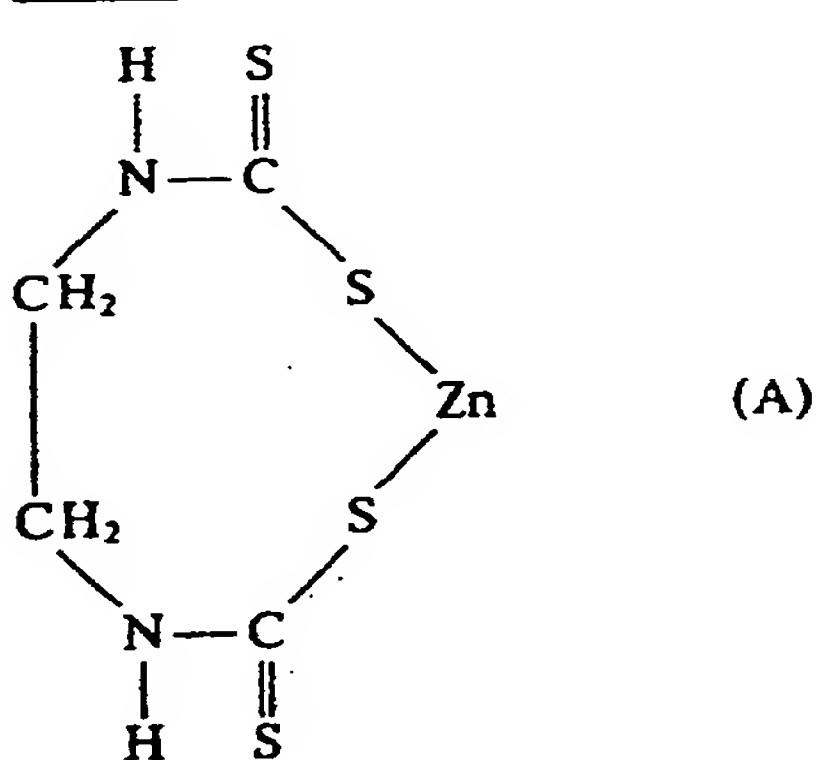
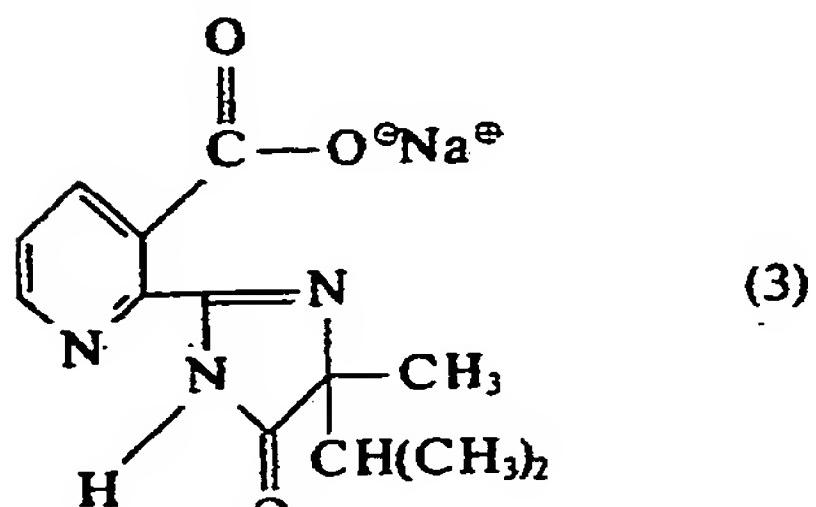
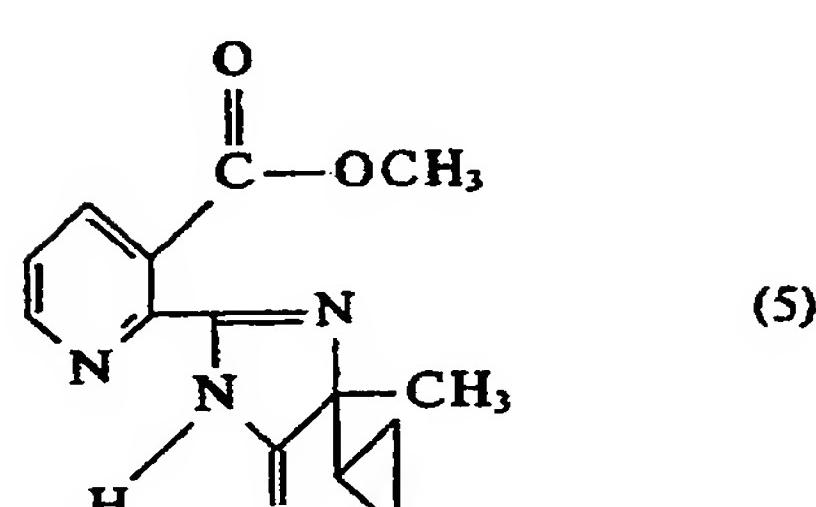
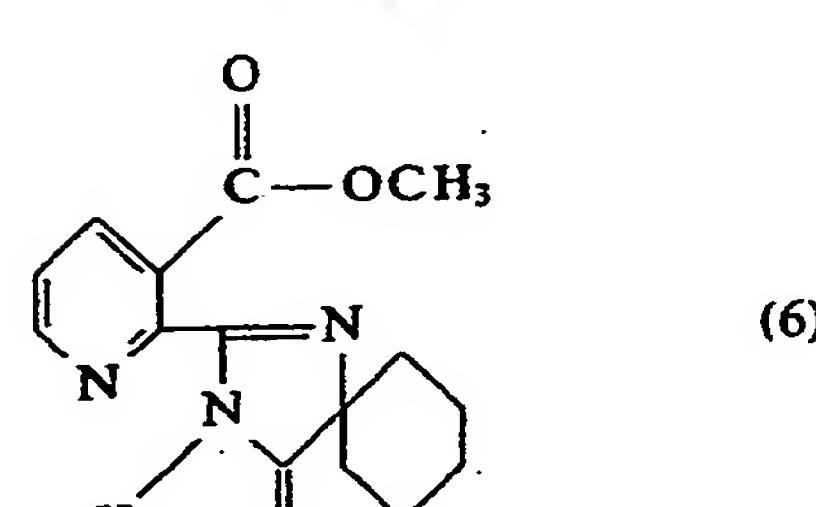
55

60

65

Tabelle B

Pyricularia-Test (Reis) / systemisch

Wirkstoffe		Wirkstoffkonzentration in %	Krankheitsbefall in % der unbehandelten Kontrolle
	(A)	100	100
(bekannt)			
	(3)	100	11
	(5)	100	10
	(6)	100	11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**